

В. В. СИНИЦЫН, Е. Л. ПОНОМАРЕВА

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОСТИ (КИСЛОТНОСТИ)
НА ТЕРМОУПРОЧНЕНИЕ Na- И Li-СМАЗОК

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 16 III 1970)

Некоторые системы мыло — масло с диспергационной структурой, используемые в технике как пластичные смазки, под действием высоких температур упрочняются и переходят в состояние твердого хрупкого геля (¹⁻³). Явление перехода от конденсационной к диспергационной структуре таких систем было выявлено Е. Е. Сегаловой и П. А. Ребиндером (⁴) и в последующем подробно изучено другими исследователями. Обратный эффект до проведения работ (¹⁻³) известен не был. Термоупрочнение смазок имеет серьезное практическое значение (⁵), так как термоупрочняющиеся смазки, затвердевая, перестают поступать к рабочим поверхностям.

В состав мыльных смазок, помимо основных компонентов — дисперсионной среды и мыльного загустителя, обычно входят свободные гидраты окисей металлов или карбоновые кислоты. В этой связи представляется весьма интересным исследовать влияние щелочности (кислотности) на термоупрочнение Na- и Li-смазок. Были приготовлены две серии смазок на масле МК-8 (ГОСТ 6457—53), загущенном Na- и Li-мылами химически чистой стеариновой кислоты (10% на смазку). Смазки готовили по общепринятой методике, описанной в (⁶).

Влияние температуры (*t*) и времени (*T*) термообработки на изменение предела прочности (*П*) Na-смазок, имеющих различную щелочность (кислотность), представлено на рис. 1. Смазки с кислой реакцией (обр. № 1) очень слабо термоупрочняются при нагреве даже до 170° С и длительной выдержке при повышенной темпера-

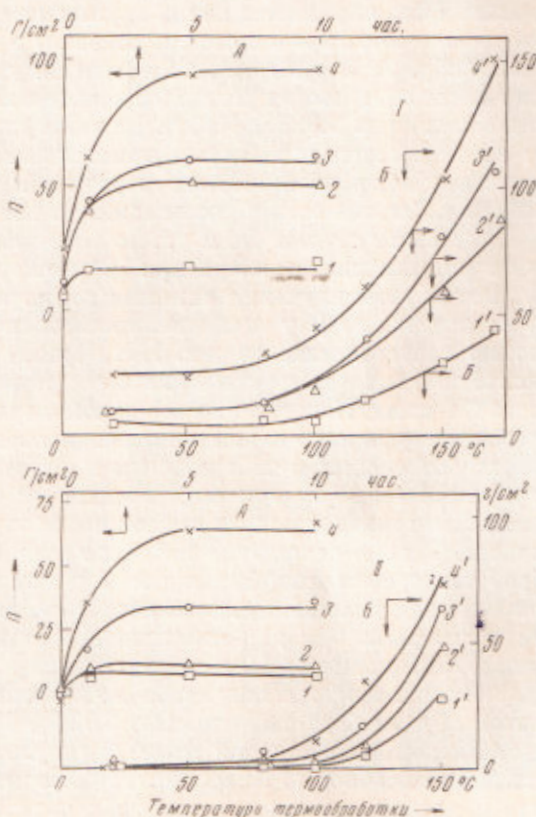


Рис. 1. Влияние температуры (A) и времени (B) термообработки на изменение предела прочности *П* исходных (I) и гомогенизированных (II) смазок, загущенных NaSt. 1 — кислотное число (к.ч.) 1,2 мг КОН; 2 — нейтральная; 3 — щелочность (Щ) 0,01% NaOH; 4 — Щ = 0,023% NaOH

туре. Переход к нейтральным системам несколько увеличивает склонность Na-смазок к термоупрочнению. Еще в большей степени способствует термоупрочнению переход к смазкам, содержащим все увеличивающееся количество свободной щелочи. Так у кислой смазки (обр. № 1) предел прочности после термообработки при 100° не изменился (5 и 6 Г/см²), у нейтральной и слабощелочной смазок (обр. №№ 2 и 3) он вырос с 10 до 20 Г/см², а у смазки (№ 4) со щелочностью 0,023% NaOH предел прочности увеличился с 25 до 45 Г/см².

Повышение щелочности и углубление при этом термоупрочнения смазок приводит к тому, что этот процесс растягивается во времени. Если у кислых и нейтральных систем после 1 часа выдержки термоупрочнение завершается, то у щелочных смазок в течение более длительного времени продолжается нарастание Π_{20} (рис. 1, кривые А). Таким образом, повышение щелочности способствует интенсификации процесса термоупрочнения. Следует указать, что хотя повышение кислотности и подавляет процесс термоупрочнения, однако отрицательно сказывается на загущающей способности Na-мыла.

Интересно сопоставить данные рис. 1 с электронномикрофотографиями структур Na-смазок, представленными на рис. 2А. У смазки обр. № 1 дисперсная фаза образована очень крупными волокнами. Переход к нейтральной смазке обр. № 2 (снимок не показан) и к слабощелочной (0,01% NaOH) смазке обр. № 3 существенно повышает дисперсность волокон Na-мыла. Еще меньшие размеры мыльных волокон характерны для смазки обр. № 4 со щелочностью 0,023% NaOH. Волокна мыла в этих смазках представляют собой сестры игольчатых кристаллитов очень небольших размеров. Высокая дисперсность частиц загустителя, очевидно, и определяет их повышенную склонность к сращиванию в коагуляционные структуры.

Изучаемые смазки были затем подвергнуты интенсивной гомогенизации в ротационном приборе при 20° и скорости деформации 30 000 сек⁻¹ (6). Результаты изучения влияния температуры и времени термообработки на изменение Π у гомогенизированных Na-смазок с различной щелочностью представлены на рис. 1, II. Сравнение данных, приведенных на рис. 1, показывает, что гомогенизация резко снижает загущающую способность Na-мыла. Качественно все закономерности, найденные для исходных смазок, сохранились и для гомогенизированных систем. И в этом случае переход от кислых к нейтральным и далее к щелочным смазкам усиливает процесс термоупрочнения, растягивает его во времени. Пределы прочности гомогенизированных смазок после термоупрочнения ниже, чем у исходных. Однако отношение пределов прочности смазок до и после термообработки существенно выше для гомогенизированных систем. Так, это отношение для исходной смазки обр. № 4 до и после термообработки при 170° составляло 6, а для гомогенизированной 70. Те же цифры для смазки обр. № 1 равны 9 и 30 соответственно.

Электронномикроскопическое исследование (рис. 2) показало, что для смазок обр. № 4 со щелочностью 0,023% NaOH гомогенизация сопровождается агрегацией волокон мыла, в результате чего снижается его загущающая способность. Интенсивная деформация смазок №№ 1, 3 и 4 привела к диспергированию первичных лентовидных волокон мыла. Снижение загущающей способности Na-мыла при этом, вероятно, связано с уменьшением отношения длины частиц дисперсной фазы, к их диаметру, а также уменьшением их полидисперсности (рис. 2, 3, 3'). Диспергированием частиц мыла объясняется, очевидно, и относительное увеличение термоупрочнения гомогенизированных Na-смазок.

Исследование смазок, загущенных Li-мылами стеариновой кислоты с различной щелочностью (кислотностью) показало, что эти системы как исходные, так и гомогенизированные (табл. 1) не склонны к термоупрочнению при нагреве даже до 170° и при выдержке в условиях высоких температур (120°) в течение 10 час. Длительная термообработка при повы-

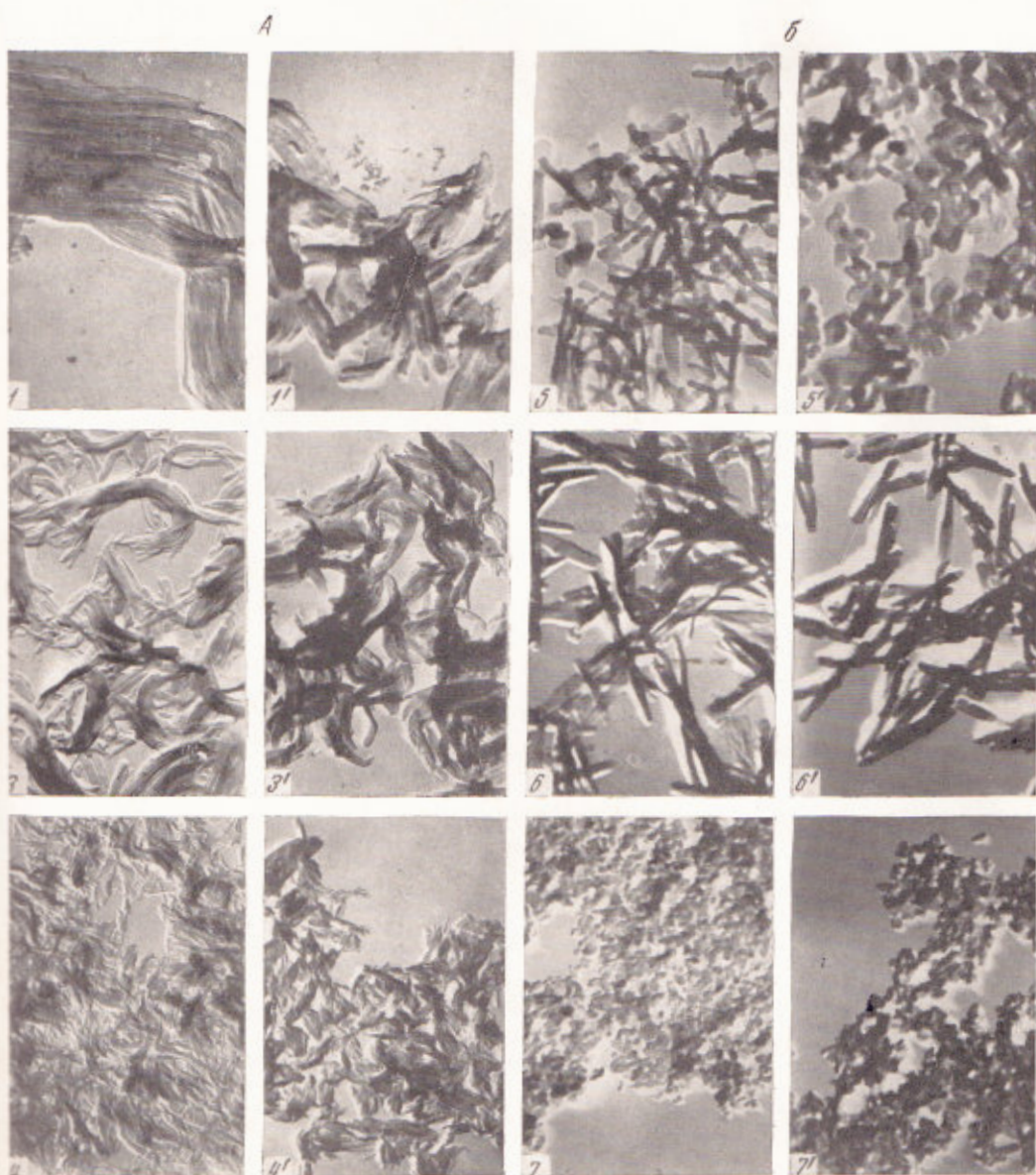


Рис. 2. Электронные микрофотографии Na-смазок (А), Li-смазок (В). 1, 3, 4, 5, 6, 7 — исходные 1', 3', 4', 5', 6', 7' — гомогенизированные. 1, 3, 4 — обозначения те же, что на рис. 1; 5 — в.ч. 0,06 мг КОН; 6 — нейтральная; 7 — Щ = 0,056% NaOH

Таблица 1

Влияние температуры (выдержка 1 час) и продолжительности термообработки (120° С на изменение пределов прочности (Г/см²) смазок, загущенных LiSt

Щелочность (кислотность)	Температура термообработки, °С						Время термообработки, час			
	20°	80°	100°	120°	150°	170°	0	1	5	10
Исходные										
0,06 мг КОН	10,7	11,2	7,7	7,5	8,9	8,7	10,7	7,5	4,2	3,4
Нейтральная	18,1	16,7	14,5	15,2	15,7	14,9	18,1	15,2	6,8	7,4
0,056% NaOH	25,7	27,2	25,1	21	23	20	25,7	21	10,8	9,2
Гомогенизированные										
0,06 мг КОН	1,2	0,9	1,2	1,7	1,4	—	1,2	1,7	0,9	1,4
Нейтральная	1,6	1,3	2,1	1,2	1,8	—	1,6	1,2	2,1	2,5
0,056% NaOH	3,5	4,1	4,4	4,0	5,0	—	3,5	4,0	4,1	3,7

шенной температуре снижает пределы прочности Li-смазок. Возможно, это связано с частичным удалением смазки из датчика прибора во время термообработки, за счет падения ее предела прочности при нагреве.

Повышение щелочности (снижение кислотности) увеличивает загущающий эффект Li-мыла как у исходных, так и у гомогенизированных смазок. Результаты электронномикроскопического исследования Li-смазок (рис. 2Б) хорошо объясняют этот факт увеличением дисперсности частиц загустителя с повышением щелочности смазки. Данные о влиянии щелочности (кислотности) Li-смазок на их структуру и прочностные характеристики хорошо согласуются с ранее опубликованными (¹).

Таким образом, термоупрочнение смазок, загущенных Na-мылами карбоновых кислот (NaSt), прогрессирует с повышением их щелочности или уменьшением кислотности и температуры термообработки. Гомогенизация Na-смазок снижает загущающий эффект Na-мыла как до, так и после термоупрочнения Na-смазок. Li-смазки, имеющие различную щелочность (кислотность) как исходные, так и гомогенизированные, не склонны к термоупрочнению.

Поступило
29 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Силицын, Производство смазочных материалов, в. 6—8, 1961, стр. 133; Тез. докл. V Всесоюзн. конфер. по коллоидной химии АН СССР, 1962, стр. 291.
² В. В. Силицын, Е. В. Алеева и др., Химия и технол. топлив и масел, № 2, 53 (1962).
³ В. В. Силицын, Е. Л. Пономарева, К. И. Пеняева, ДАН, 181, № 1 (1968).
⁴ Е. Е. Сегалова, П. А. Ребиндер, Колл. журн., 10, № 3, 223 (1948).
⁵ В. В. Силицын, Подбор и применение пластичных смазок, Химия, 1969, стр. 82.
⁶ К. И. Климов, Б. Н. Леонтьев, Химия и технол. топлив и масел, № 4 (1958).
⁷ В. В. Силицын, К. И. Климов, Е. В. Алеева, Колл. журн., 22, в. 4, 469 (1960).